

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Frage des chemischen Recyclings von gemischten PVC-haltigen polyolefinischen Kunststoffabfällen sowie von COC-Materialien (Cycloolefin-Olefin-Copolymere) mittels Pyrolyse.

Es wurde die Übertragbarkeit von Experimenten an einem System zur Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie (Pyrolyse-GC/MS) auf Versuche an einer Wirbelschichtanlage, die nach dem Hamburger Verfahren arbeitet, untersucht. Bei der Pyrolyse-GC/MS gelangt wie beim Hamburger Verfahren das zu pyrolysierende Material in eine Inertgasatmosphäre und wird dort schlagartig erhitzt. Die entstehenden Produkte werden analysiert und bilanziert.

Durch Optimierungen von Versuchsparametern am Pyrolyse-GC/MS ließen sich in erheblichem Umfang Versuchszeiten an Wirbelschichtanlagen einsparen und schon im Vorwege Recyclingmöglichkeiten für unterschiedliche Materialien mittels der Pyrolyse abschätzen.

Pyrolyse eines vorenthalogenierten PVC-haltigen Polyolefingemisches

Bei der Pyrolyse von gemischten polyolefinischen Kunststoffabfällen entstehen verschiedene Produktfraktionen, die als Sekundärrohstoffe in der Industrie weiterverarbeitet werden können und fossile Rohstoffe ersetzen. Dies sind Gase, insbesondere Monomere wie Ethen und Propen, aliphatische Öle, aromatische Öle, speziell BTX-Aromaten (Benzol, Toluol, Xylol) sowie niedrig- und hochsiedende Wachse.

In dieser Arbeit wurden die Prozessparameter für die Pyrolyse so optimiert, dass ein Maximum an aliphatischen Ölen erhalten wurde. Einzelne Parameter konnten mit Hilfe der Pyrolyse-GC/MS ermittelt und auf die Wirbelschichtanlage übertragen werden.

Es wurde gleichzeitig versucht, dass sich in der Wirbelschichtpyrolyse problematisch verhaltende PVC (Polyvinylchlorid), in das bestehende Recyclingkonzept für gemischte Kunststoffabfälle nach dem Hamburger Verfahren zu integrieren. Hierzu wurde die Methode der degradativen Extrusion zur Vorenthalogenierung in das Konzept eingebettet.

Die Produktfraktionen waren so wenig oder gar nicht mit Chlor belastet, dass eine industrielle Weiterverarbeitung unproblematisch ist.

Energetische Betrachtungen der durchgeführten Versuche ergaben, dass rückgerechnet lediglich 10 bis 12% des Einsatzguts als Heizmaterial zum Betrieb der Anlage benötigt

werden. Dieser Wert kann in industriellen Anlagen noch erheblich vermindert werden, da bei den durchgeführten Versuchen ein großer Teil als Wärme verloren ging, was in industriellen Anlagen durch bessere Isolierungsmöglichkeiten und apparativen Einsatz von Wärmetauschern drastisch minimiert werden kann.

Aus dem Einsatzmaterial konnten insgesamt ca. 98% Wertstoffe in Form von Gas, Öl und Wachsen gewonnen werden. Es fiel lediglich etwa 2% nicht zu verwertender Ruß an. In dieser sehr kleinen Rußfraktion konzentrierten sich die durch Additive eingetragenen Metalle, die damit kaum in die Wertstofffraktionen gelangten.

Das Einsatzmaterial bestand aus einer Mischung aus Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol sowie PVC. Dieses Gemisch wurde in einem Doppelschneckenextruder zu 98,2% dehydrohalogeniert und dann gleichzeitig mit gebranntem Kalk (CaO) in die Wirbelschicht eingetragen. Der Zuschlag von wenig CaO war nötig, um das noch verbliebene Chlor zu binden.

Tabelle 1 weist ein Maximum von 34,2 m% an aliphatischen Ölen bei einer Temperatur von 600°C und einer Verweilzeit in der Wirbelschicht von 6,7 s aus. Allerdings fällt bei kürzerer Verweilzeit von nur 1,1 s die Ausbeute um lediglich 2% geringer aus. Für industrielle Anlagen bedeutet dies, dass man mit der verfahrenstechnisch günstigeren kurzen Verweilzeit arbeiten kann. Eine Verweilzeiterhöhung führt zwar zur weiteren Aufspaltung der niedrigsiedenden Wachse, hochsiedenden Wachse werden hingegen nicht bzw. kaum gespalten. Statt zur Steigerung der aliphatischen Ölfraktion führt dies aber zur vermehrten Bildung von aromatischen Verbindungen.

Tab.1 – Gesamtstoffbilanzen einiger Wirbelschichtversuche

	Temperatur [°C]	600	635	650	600	633
	Wirbelschicht-Verweilzeit [s]	1,1	1,1	1,1	6,7	6,3
Angaben in [m%]						
	Gase	23,6	36,6	46,8	19,6	37,9
	aliphatische Öle	32,2	29,7	25,1	34,2	26,9
	aromatische Öle	9,9	12,1	11,6	17,3	15,4
	niedrigsiedende Wachse (Sdp. 300-500°C)	19,0	13,3	8,6	14,4	9,7
	hochsiedende Wachse (Sdp. >500°C)	9,9	3,8	2,6	9,0	3,8
	Ruß	1,71	1,70	1,93	2,96	2,79

Aus Tabelle 2 wird die Chlorverteilung in den Produktfraktionen ersichtlich. Hierbei handelt es sich um anorganisch und organisch gebundenes Chlor. Die Wertstofffraktionen sind kaum bis gar nicht belastet.

Tab.2 – Konzentrationen anorganisch und organisch gebundenen Chlors in den Produktfraktionen einiger Wirbelschichtversuche

Konzentrationen anorganisch und organisch gebundenen Chlors		[ppm]				
Gas	3	1	2	4	0	
Zyklonfraktion	1100	18900	17100	22700	27700	
Öl (Siedeschnitt 300°C)	4	3	3	3	1	
niedrigsiedende Wachse (Sdp. 300-500°C)	0	0	0	0	0	
hochsiedende Wachse (Sdp. >500°C)	0	0	0	0	0	
Reaktorrückstand	340	450	640	300	250	

Wertstofffraktionen: **fett** gedruckt

Abbildung 1 zeigt exemplarisch die Verteilung der eingetragenen Metalle anhand des Beispiels Blei für die verschiedenen Versuche I1 bis I6. Praktisch fast sämtliches Schwermetall findet sich in den Nicht-Wertfraktionen Reaktorrückstand und Zyklonfraktion.

Pb-Verteilung

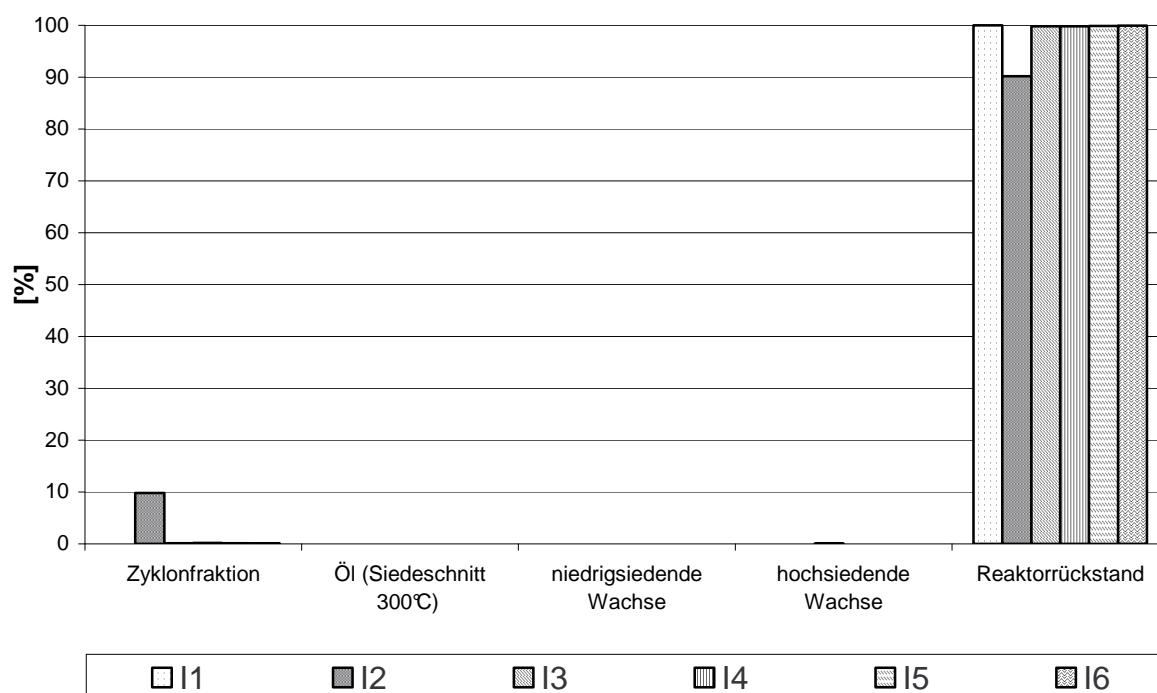


Abb.1 – prozentuale Verteilung des Gesamtbleigehalts auf die verschiedenen Produktfraktionen für die Versuche I1 bis I6

Pyrolyse von COC-Materialien

Durch die Erkenntnis, dass mit Hilfe der Pyrolyse-GC/MS die Ergebnisse von Pyrolyseexperimenten an Wirbelschichtanlagen abgeschätzt werden können, wurden verschiedene Norbornen/Ethen-Copolymere, die zur Gruppe neuerer, mittels Metallocen-Katalyse hergestellter, Polymere gehören, hinsichtlich ihrer Recyclingfähigkeit durch Pyrolyse untersucht. Insbesondere wurde ermittelt, ob cyclische Verbindungen zurück-erhalten werden.

Die Ergebnisse der Pyrolyse-GC/MS Messungen zeigten, dass neben gasförmigen Komponenten, insbesondere Ethen, Propen und Butadien, ein überwiegend aus aliphatischen Verbindungen bestehendes Öl gewonnen wird. Hierbei wurde gefunden, dass je höher die Einbaurrate von Norbornen, desto mehr cyclische aliphatische Verbindungen entstehen. Insgesamt konnten zwischen 50 und 60%, des in den Prozess eingebrachten cyclischen Norbornens, nach der Pyrolyse in Form anderer cyclischer Verbindungen wiedergefunden werden.

Je höher die Einbaurrate von Norbornen, desto größer wird, bei gleicher Pyrolysetemperatur, die Ausbeute an aromatischen Verbindungen.

Ab einer Einbaurrate von 32% Norbornen entstehen bei einer Pyrolysetemperatur von 600°C kaum noch wachsartige Komponenten.

Das gebildete Öl wird ohne Probleme in petrochemische Kreisläufe einzuspeisen sein. Insgesamt ergibt sich damit eine ähnlich gute Recyclingmöglichkeit wie für andere Polyolefine wie beispielsweise das Polyethylen.

Monomeres Norbornen konnte nicht bzw. nur in sehr geringer Ausbeute erhalten werden. Es zerfällt größtenteils in einer Retro-Diels-Alder Reaktion in das 1,3-Cyclopentadien.

Summary

This thesis aim was to verify the possibility for chemical recycling of PVC containing mixed polyolefin plastics and new cycloolefin-olefin-copolymers (COC) by pyrolysis. It should be examined if experiments on a pyrolysis-gaschromatography/mass spectrometry (pyrolysis-gc/ms) device can be compared with runs on a fluidised bed plant working like the Hamburg Process.

On pyrolysis-gc/ms experiments as on the Hamburg Process the plastic material is pyrolysed in an atmosphere of inert gas and is abruptly heated. The products are analysed and balance sheets are done.

By discovering best parameters for pyrolysis with the pyrolysis-gc/ms device, runtime on pilot plants could be saved. It is a good method to estimate the possibility for chemical recycling by pyrolysis of different polymer materials without doing time intensive experiments on fluidised bed plants.

Pyrolysis of dehalogenated PVC containing mixed polyolefin plastics

On pyrolysis of mixed polyolefin plastics different kinds of products are developed. These products can be used as secondary raw material in the petrochemical industry. They can substitute fossil raw materials. These fractions are gases, especially ethene and propene, aliphatic oil, aromatic oil, especially btx-aromatics (benzene, toluene, xylene) and waxes. The waxes are distributed in one fraction of boiling point 300° up to 500°C (low boiling waxes) and another wax fraction with boiling point above 500°C (high boiling waxes).

In this thesis the parameters of the Hamburg Process were optimised to produce a maximum amount of aliphatic oil. To find out these parameters the method of pyrolysis-gc/ms was used and transferred to the pyrolysis pilot plants of the Hamburg Process.

In the past it was difficult to use PVC (polyvinylchloride) in the Hamburg process because of its high content of chlorine. It was tried out to dehalogenate the material before the pyrolysis process by using the technique of degradative extrusion.

It could be shown that after pyrolysis the product fractions were less contaminated with chlorine so that they can be used in petrochemical industry.

The energy balance of the runs on the pilot plant showed that only an amount of back-calculated 10 up to 12% of the feed material were needed to heat the plant. In doing so a large amount of heat gets lost on the fluidised bed plant. In industrial plants it would be possible to

reduce this amount dramatically by using better insulation methods and usage of heat exchangers.

The pyrolysis process produced about 98% useful components in kind of gases, oil and waxes. Only about 2% were converted into unusable soot.

The metals that were taken into the process were concentrated in this little soot fraction. They did not contaminate the useful product fractions.

The input material was a mixture of polyethylene, polypropylene, polystyrene and polyvinylchloride. This mixture was dehydrohalogenated in a double-screw extruder device and feed with a little bit CaO into the reactor. This little amount of CaO was needed to bind the rest of chlorine.

Table 1 shows a maximum amount of 34,2 m% aliphatic oil at a temperature of 600°C and a residence time in the fluidised bed of 6,7 s. A lower residence time of 1,1 s decrease the yield of aliphatic oil only of 2%. On technical plants it would be possible to work with the more efficient lower residence time. Higher residence time decreases the yield of low boiling waxes; high boiling waxes are barely decomposed. But instead of getting higher yields of aliphatic oil the aromatic oil components increase.

Tab.1 – total balances of different runs on a pyrolysis pilot plant

temperature [°C]	600	635	650	600	633
residence time in the fluidised bed [s]	1,1	1,1	1,1	6,7	6,3
data in [mass%]					
gases	23,6	36,6	46,8	19,6	37,9
aliphatic oil	32,2	29,7	25,1	34,2	26,9
aromatic oil	9,9	12,1	11,6	17,3	15,4
low boiling waxes (bp. 300-500°C)	19,0	13,3	8,6	14,4	9,7
high boiling waxes (bp. >500°C)	9,9	3,8	2,6	9,0	3,8
soot	1,71	1,70	1,93	2,96	2,79

Table 2 shows the distribution of inorganic and organic bonded chlorine in the product fractions. The useful products were only a little bit or not contaminated.

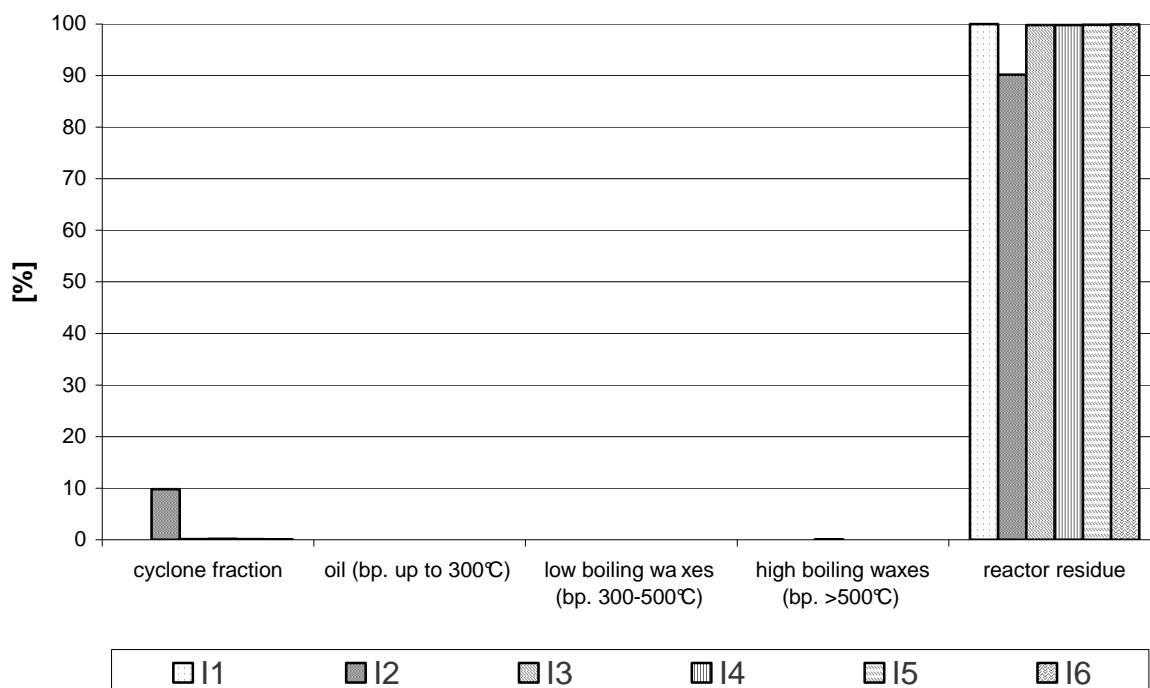
Tab.2 – inorganic and organic bonded chlorine concentration in the product fractions of different runs on a pyrolysis pilot plant

inorganic and organic bonded chlorine concentration		[ppm]				
gases	3	1	2	4	0	
cyclone fraction	1100	18900	17100	22700	27700	
oil, up to bp. 300°C	4	3	3	3	1	
low boiling waxes (bp. 300-500°C)	0	0	0	0	0	
high boiling waxes (bp. >500°C)	0	0	0	0	0	
residue in reactor	340	450	640	300	250	

useful product fractions: **bold** printed

Picture 1 shows the Pb-distribution as an example of metal distribution in different experiments I1 to I6.

Pb-distribution



Pic.1 – distribution of lead in the product fractions by percent of total content of lead in different experiments I1 to I6

Pyrolysis of COC-materials

By the fact that pyrolysis-gc/ms experiments can estimate effects of pyrolysis on fluidised bed plants experiments with new COC-materials were carried out on a pyrolysis-gc/ms device. These materials were norbornene/ethene-copolymers with different insertion rates of norbornene. They were synthesised by metallocene catalysts.

It should be examined if these materials can be recovered by pyrolysis. Especially the recoveries of cyclic components were in the point of interest.

It was found out that beyond gaseous components; especially ethene, propene and butadiene, oil that exist mostly out of aliphatic components were produced.

The higher the insertion rate of norbornene the higher is the amount of cyclic aliphatic components.

Between 50 and 60% of norbornene could be recovered in the type of other cyclic components.

The higher the insertion rate of norbornene the higher is the yield of aromatic components by using the same pyrolysis temperature.

From an insertion rate of 32% norbornene only a little amount of waxes are produced.

The produced oil will be introduced into petrochemical pathways without any problems. The chemical recycling possibilities are as well as for other polyolefins like polyethylene.

Norbornene could not be recovered in monomere condition. It decomposed by a retro-Diels-Alder reaction into 1,3-cyclopentadiene.